

entsteht das Diphenylphosphorradikal. – Die ESR-Untersuchung bei 77 °K ergab ein starkes Signal mit schwach anisotropem g-Faktor ($g = 2,009$).

Eingegangen am 17. Mai 1963 [Z 506]

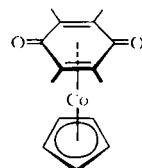
- [1] W. Kuchen u. H. Buchwald, Chem. Ber. 91, 2871 (1958).
- [2] Literaturangaben bei E. Müller, H. Eggensperger u. K. Scheffler, Liebigs Ann. Chem. 658, 103 (1962).
- [3] U. Schmidt u. A. Müller, Angew. Chem. 75, 299 (1963).
- [4] U. Schmidt, A. Müller u. K. Markau, Tetrahedron Letters, im Druck.

Durochinon-cyclopentadienyl-kobalt [1]

Von Priv.-Doz. Dr. G. N. Schrauzer und Dr. H. Thyret

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

Bei mehrstündigem Erhitzen von Durochinon mit Cyclopentadienyldicarbonyl-kobalt in einem hochsiedenden Lösungsmittel auf 120 °C bildet sich diamagnetisches, rotbraunes, im Vakuum sublimierbares Durochinon-cyclopentadienylkobalt (1) (Zers.-P. = 275 °C), der erste Chinon- π -Komplex dieses Übergangsmetalls [2]. Die stark polare und hygrokopische Verbindung ist in den üblichen organischen Medien nur mäßig, in Wasser ausgezeichnet löslich. ^1H -NMR-Spektren ergaben jeweils nur zwei scharfe Signale,



in CHCl_3 z. B. bei 4,86 und 2,20 ppm, in H_2O bei 5,10 und 2,12 ppm (bei 60 mHz mit TMS als äußeren Standard), im Intensitätsverhältnis 5:12. (1) wird in konz. Säuren an den Carbonylgruppen protoniert; in konz. H_2SO_4 erscheinen die beiden Protonenresonanzen bei 6,02 und 2,72 ppm. Im IR-Spektrum (KBr) liegt die Carbonylfrequenz des komplexgebundenen Durochinons in zwei Banden aufgespalten bei 1563 und 1536 cm^{-1} (zum Vergleich: Durochinon: 1629 cm^{-1} ; Bisdurochinon-nickel(0): 1577 cm^{-1} ; Cyclooctadien(1,5)-durochinon-nickel: 1553 cm^{-1} [3]). Die besonders starke langwellige Verschiebung zeigt somit eine beträchtliche Wechselwirkung zwischen dem 2b_{2g} -MO des Durochinons und einem 3d_{xz} 4 P_x -Orbital des Kobaltatoms an. Außer weiteren Durochinonfrequenzen beobachtet man die charakteristischen Banden des symmetrischen C_5H_5 -Gerüsts bei 3086, 1433, 1124, 1026, 836/830 (Dublett) cm^{-1} (KBr). Das Absorptionspektrum im sichtbaren und UV-Bereich zeigt z. B. in CHCl_3 folgende Banden: 460 (700); 388 (5000); 312 (8500); 250 (12000) μm (mol. Extinktionskoeffizient in Klammern). Die Zuordnung erfolgte im Rahmen einer MO-Betrachtung und ist in Abb. 1 wiedergegeben. Die durch die Bindungswechselwirkung mit dem Kobaltatom hervorgerufene Stabilisierung der Chinonzustände 2b_{1u} und b_{3g} lässt sich aus Abb. 1 er-

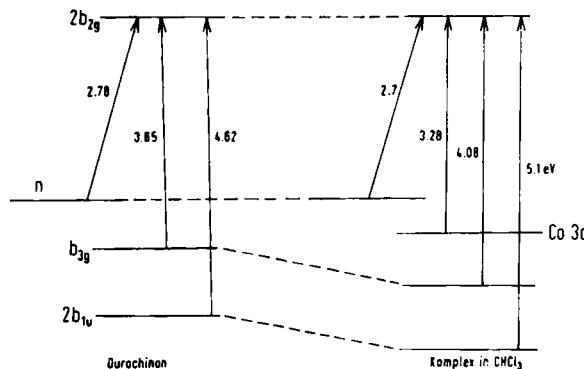


Abb. 1. Übergänge in Durochinon und Durochinon-cyclopentadienyl-kobalt (in CHCl_3).

kennen (vgl. [1b]). In H_2O wird eine weitere Bande bei 226 μm (13000) beobachtet, die von uns mit Vorbehalt einem $3\text{d}-\pi^*(\text{C}_5\text{H}_5)$ -Übergang zugeordnet wird. Die Eigenfarbe von (1) wird hauptsächlich durch die Bande bei 460 μm (entspr. dem $n-2\text{b}_{2g}$ -Übergang im freien Durochinon) und der im sichtbaren Bereich liegenden Bande bei 388 μm (Charge-Transfer-Übergang) verursacht. Die höhere Stabilität von (1) im Vergleich zu den Komplexen vom Typ Olefin-Durochinon-Nickel ist im wesentlichen darauf zurückzuführen, daß in den letzteren jeweils zwei Elektronen einen antibindenden Molekülzustand besetzen, während in (1) alle an der Bindung beteiligten Elektronen in bindenden bzw. praktisch nicht-bindenden Zuständen untergebracht werden können.

Eingegangen am 20. Mai 1963 [Z 511]

- [1] a) VII. Mitteilung über Chinon- π -Komplexe von Metallen; Originalarbeit, die anderorts nicht mehr erscheint. b) VI. Mitt. G. N. Schrauzer u. H. Thyret, Theoret. chim. Acta (Berl.) 1, 172 (1963).

[2] Die Darstellung analoger Komplexe des Rhodiums und Iridiums gelang inzwischen auf anderem Wege (Untersuchungen mit K. C. Dewhurst), über die an anderer Stelle ausführlich berichtet werden wird.

- [3] G. N. Schrauzer u. H. Thyret, Z. Naturforschung 17b, 73 (1962).

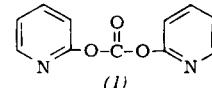
Reaktionen von O.O'-Carbonyl-di- α -hydroxypyridin

Reaktive Ester heterocyclischer Alkohole I

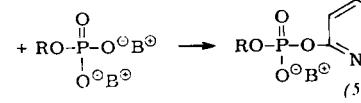
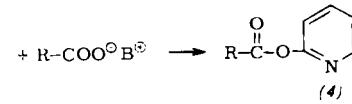
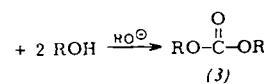
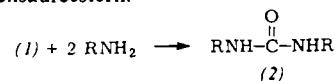
Von Dr. W. Kampe

Institut für organische Chemie der T. H. Darmstadt

α -Hydroxypyridin reagiert mit Phosgen im Molverhältnis 4:1 (als HCl-Abfänger kann auch Pyridin verwendet werden) bei Raumtemperatur in trockenem Tetrahydrofuran oder Benzol fast quantitativ zu O.O'-Carbonyl-di- α -hydroxypyridin (1).



(1) ist eine kristallisierte Substanz vom Fp = 111–112 °C, die in Wasser bei Raumtemperatur langsam unter CO_2 -Entwicklung hydrolysiert. Das IR-Spektrum zeigt eine nach 1796 cm^{-1} verschobene Carbonyl-Bande gegenüber 1760–1780 cm^{-1} bei gewöhnlichen Kohlensäureestern.



Die Reaktionen von (1) verlaufen im allgem. mit guten bis sehr guten Ausbeuten. [(2), R = C_6H_{11} , in 92 % Ausb., (3), R = C_7H_5 , in 91 % Ausb., (4), R = C_6H_5 , in 85 % Ausb. und (5), R = C_6H_5 , in 95 % Ausb.]

(4) und (5) ermöglichen weitere Acylierungen unter teilweise recht milden Bedingungen. Darüberhinaus sind (5) unseres Wissens die ersten stabilen Vertreter der sog. Imidoylphosphate, die als Zwischenstufen bei Phosphorylierungen mit Carbodiimiden, Trichloracetonitril, Cyanurchlorid u. a. angenommen werden.

Eingegangen am 24. Mai 1963 [Z 515]